

УДК 544.463: 621.762: 621.921: 666.792.32'34

DOI: 10.15372/KhUR20180505

Механохимический синтез магнитно-абразивных сред Fe/SiC, Fe/B₄C, Fe/TiC

Т. Ф. ГРИГОРЬЕВА¹, С. А. КОВАЛЕВА², П. А. ВИТЯЗЬ², В. И. ЖОРНИК², Т. Ю. КИСЕЛЕВА³, С. В. ВОСМЕРИКОВ¹, Н. З. ЛЯХОВ¹¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: grig@solid.nsc.ru

²Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск (Беларусь)

E-mail: sveta_kovaleva@tut.by

³Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва (Россия)

Аннотация

Эксплуатационные характеристики механохимически синтезированных порошковых материалов для магнитно-абразивной обработки зависят от микроструктуры и распределения элементов внутри композитных частиц. Методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии высокого разрешения и мессбауэровской спектроскопии изучены механокомпозиты Fe/SiC, Fe/B₄C и Fe/TiC, которые могут использоваться в качестве магнитно-абразивных рабочих сред. Синтез механокомпозитов железа/абразив осуществляли в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением, в атмосфере аргона. В композиционных частицах Fe/SiC размерами 8–110 мкм гомогенно распределены включения SiC размером 0.6–5.0 мкм. В системе Fe–B₄C в ходе механической активации происходит межфазное взаимодействие железа с абразивом B₄C. Композиты Fe/TiC получены методом двухстадийного механохимического синтеза. Высокодисперсные порошки карбида титана, образующиеся на первом этапе синтеза при активации высокоэнергетической системы титан–углерод, механохимически сплавляются на втором этапе с частицами порошка железа. Синтез TiC завершается в течение 4 мин механической активации с образованием частиц размером 0.1–0.5 мкм, композиты Fe/TiC формируются в течение 2 мин механической обработки карбида титана с железом.

Ключевые слова: механохимические реакции, порошковая металлургия, абразивы, карбид кремния, карбид бора, карбид титана, магнитно-абразивные материалы

ВВЕДЕНИЕ

Магнитно-абразивная обработка (МАО) – перспективный способ подготовки поверхностей изделий, который основан на приложении магнитного поля и перемещении рабочей магнитно-абразивной среды по поверхности обрабатываемой детали [1, 2].

Обычно в качестве среды используют композиты с хорошей адгезией между магнитным (железо) и абразивным (SiC, B₄C, TiC и др.) компонентами с содержанием ферромагнитной составляющей 60–80 об. %. Одним из со-

временных методов получения таких композитов является интенсивная механическая обработка материалов в высокоэнергетических шаровых мельницах. В результате формируются порошки с большой контактной поверхностью, интенсифицируются различные физико-химические процессы, которые способствуют изменению структурно-фазового состояния материалов.

Цель работы – изучение влияния режимов механической активации (МА) в высокоэнергетических планетарных шаровых мельницах на формирование структуры компози-

ционных частиц железо/карбид кремния, железо/карбид бора и железо/карбид титана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве металлического компонента использовали порошки карбонильного железа (размер частиц 140–50 мкм), абразивного – порошки карбида кремния α -SiC со структурой вюрцита (40–180 мкм), карбида бора (140–180 мкм) и карбида титана (0.1–0.5 мкм), полученного в результате МА стехиометрической смеси Ti + C в течение 4 мин [3].

Объемное отношение магнитного и абразивного компонентов в смеси составляло 60 : 40, что соответствует массовым соотношениям для Fe/SiC – 80 : 20, Fe/B₄C – 83 : 17 и Fe/TiC – 70 : 30.

Композиты железо/абразив получали механохимической обработкой в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением, в атмосфере аргона. Объем барабана 250 см³, диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин [4].

Рентгенодифракционные измерения полученных порошков выполнены с помощью дифрактометра D8 Advance (Германия) с использованием характеристического излучения медного анода рентгеновской трубки CuK_{α1} ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Фазовый анализ проведен с применением базы рентгенографических стандартов ICDD PDF-2. Расчет и уточнение профильных и структурных параметров сделаны по методу наименьших квадратов с проведением полнопрофильного анализа дифрактограмм в ПО TOPAS с использованием итерационной процедуры Паули (Pawley). Исследования микроструктурных характеристик (размера кристаллитов L и микронапряжений ϵ) проведены с использованием методологии “дубль-Фойгт” (double Voigt), в рамках которой профили дифракции на размер кристаллитов и на микроискажения обобщенно описываются функциями Фойгта. Для разделения вкладов в уширение пиков от L использовали функцию Лоренца, от микронапряжений ϵ – функцию Гаусса.

Морфологию механохимически полученных композитов, микроструктуры и элементного состава изучали с использованием оптического

микроскопа Микро 200 (производство НПО “Планар”, Минск) и сканирующего электронного микроскопа VEGA II LMU с микроанализатором Ina Energy 350.

Мессбауэровские спектры снимали при комнатной температуре на установке MS1104 Em в геометрии на прохождение с использованием радиоактивного источника ⁵⁷Co(Rh) активностью 50 мКи. Диапазон скоростей относительного движения источника и поглотителя составлял [12, –12] мм/с. Калибровку спектрометра проводили относительно стандартного поглотителя α -Fe. Анализ спектров осуществляли как с использованием модельной расшифровки на компоненты с помощью программы Univem MS, так и путем восстановления функции распределения сверхтонких параметров спектра с помощью программы SPecRelax.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Fe/SiC

Карбид кремния характеризуется высокой микротвердостью (32.4–35.3 ГПа). Дифракционные исследования (рис. 1, а) показали, что при 10 мин совместной МА фрагментация частиц SiC происходит менее интенсивно по сравнению с железом ввиду его более высоких прочностных свойств (для сравнения: $L_{\text{SiC}} \sim 120 \text{ нм}$, $L_{\text{Fe}} \sim 40 \text{ нм}$).

По данным рентгенофазового анализа (РФА) и СЭМ (см. рис. 1, б) можно судить об эволюции микроструктуры композиционных частиц Fe/SiC. Так, при МА в течение 5–10 мин в смеси присутствуют как композиционные частицы Fe/SiC, так и отдельные частицы железа и SiC. Формируемые композиционные частицы Fe/SiC, в которых измельченные разноразмерные (от 1 до 8 мкм) твердые частицы SiC расположены в матрице менее твердого компонента железа, имеют широкий размерный диапазон – от 8 до 250 мкм. При увеличении длительности МА до 20 мин железо полностью расходуется на образование композиционных частиц размером 8–110 мкм, которые содержат включения SiC размером 0.6–5.0 мкм.

Таким образом, процесс формирования композита Fe/SiC проходит следующие стадии: из-

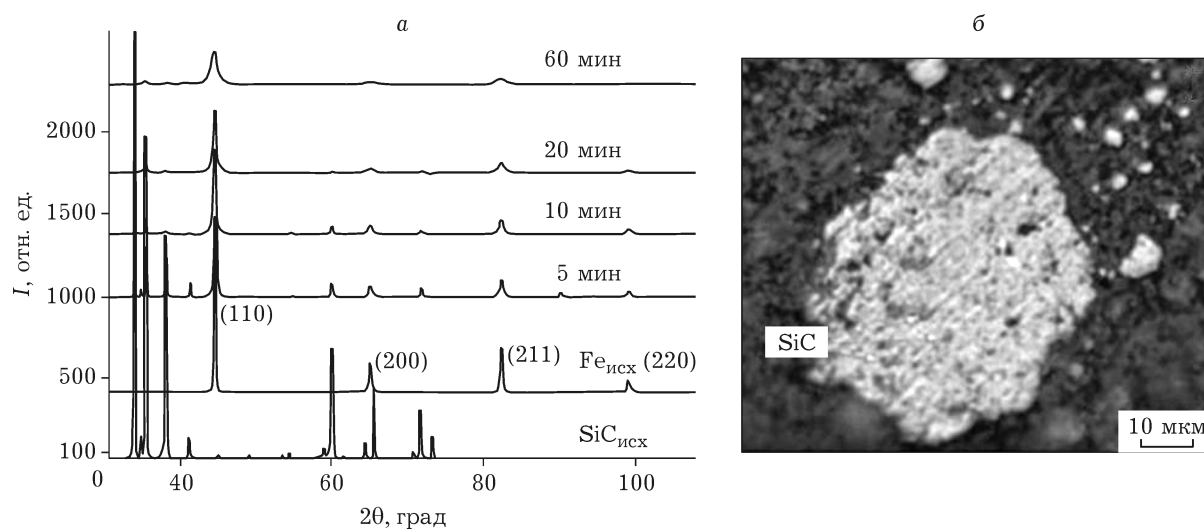


Рис. 1. а – Дифрактограммы продуктов МА смеси Fe + SiC с различной длительностью обработки; б – СЭМ-изображение композиционных частиц, полученных при МА в течение 60 мин.

мельчение исходных компонентов с образованием композиционных частиц в широком размерном диапазоне; увеличение количества композиционных частиц с уменьшением их размерных характеристик и измельчением субструктурных компонентов; формирование композиционных частиц в узком размерном диапазоне с однородным распределением компонентов по фазовому и размерному составу.

Fe/B₄C

Методом РФА исследовано механохимическое получение железо-абразивных композитов Fe/B₄C. С увеличением времени МА существенно уменьшается интенсивность и увеличивается ширина дифракционных пиков α-железа (bcc). Уширенная форма рентгеновских отражений для α-Fe свидетельствует как об уменьшении размеров кристаллитов, так и о росте внутренних микронапряжений (рис. 2).

Интенсивность дифракционных пиков абразива B₄C также значительно уменьшается при МА, и после 40 мин они почти не превышают фон. На начальном этапе МА (до 20 мин) смеси Fe + абразив скорость разрушения кристаллитов абразивных частиц выше, чем у железа. Средний размер кристаллитов абра-

зива L_{B_4C} достигает 150 нм при МА в течение 40 мин. Профили дифракционных пиков фазы железа МА-смеси Fe + абразив сохраняются неизменными при МА менее 20 мин. При дальнейшей МА наблюдаются незначительные изменения рентгеноструктурных профилей фазы α-железа в результате межфазного взаимодействия железа с абразивом B₄C.

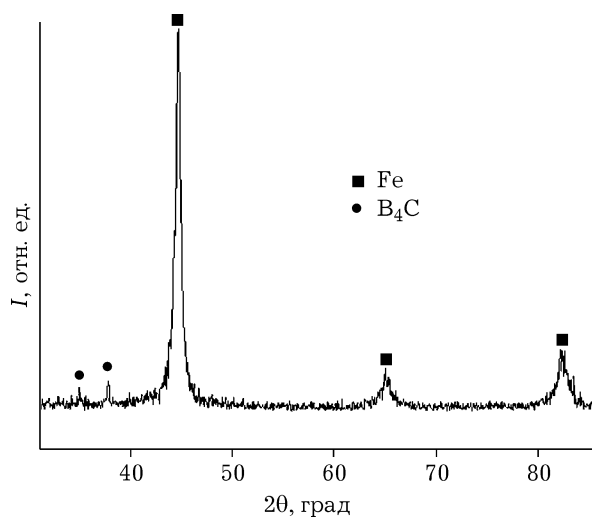


Рис. 2. Дифрактограмма композита Fe/B₄C, полученного в результате МА смеси Fe + B₄C в течение 40 мин.

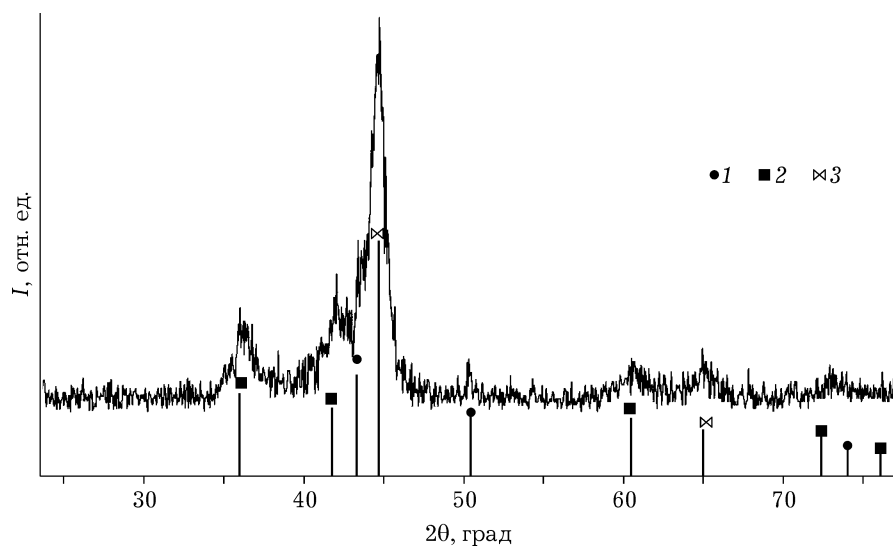


Рис. 3. Дифрактограмма композита Fe/TiC после 2 мин МА: 1 – 52-0512-CFe15.1-Cubic-Fm-3m (225), 2 – 32-1383-TiC-Cubic-Fm-3m (225), 3 – 06-0696-Fe-Cubic-Im-3m (229).

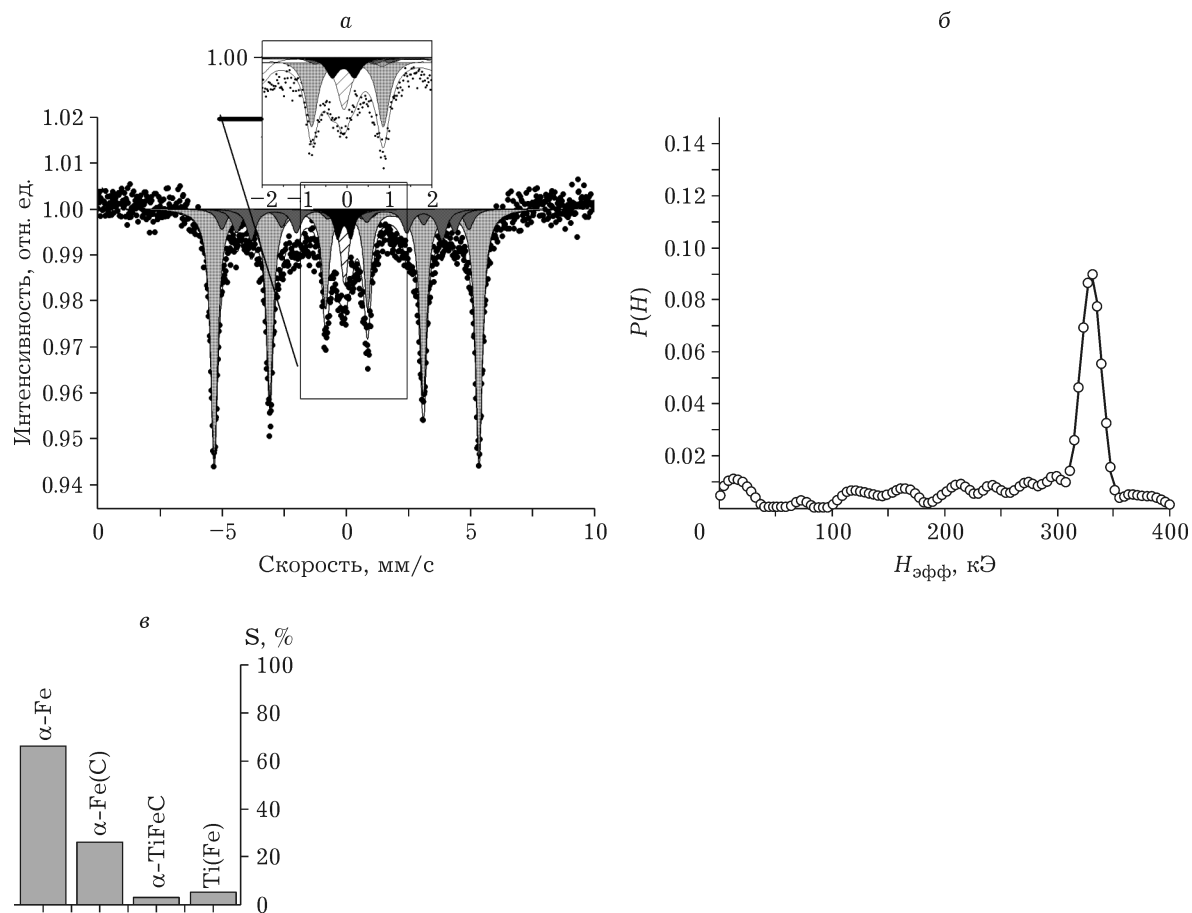


Рис. 4. Мессбауэровский спектр композита Fe/TiC с компонентами модельной расшифровки (а), функция распределения сверхтонких полей $P(H)$ (б), фазовый состав композита (в).

ТАБЛИЦА 1

Параметры мессбауэровских спектров (H_{eff} – сверхтонкое поле на ядре, δ – изомерный сдвиг, Δ – квадрупольное расщепление, G – ширина линии, S – относительная площадь подспектра) для МА-композитов Fe/TiC

Образец	H_{eff} , кЭ ± 2	δ , мм/с ± 0.003	Δ , мм/с ± 0.003	G , мм/с ± 0.003	S , % ± 1	Фаза
Fe/TiC	331	0.004	0.001	0.35	66	α -Fe
	309	0.093	-0.270	0.45	7	Fe(C,Ti)/
	273	0.100	0.020	0.45	8	неупорядоченные
	238	0.110	-0.200	0.45	11	границы зерен и интерфейсы
		-0.090	0.530	0.35	3	α -TiFeC
		-0.080		0.40	5	Ti(Fe)

Fe/TiC

По данным РФА, добавление порошка железа к карбиду титана и дальнейшая совместная МА в течение 2 мин приводит к формированию композита Fe/TiC (рис. 3). Параметр решетки железа возрастает до $a_{\text{Fe}} = 2.874 \text{ \AA}$, а карбида титана уменьшается ($a_{\text{TiC}} = 4.296 \text{ \AA}$). Средний размер кристаллитов железа составляет $L_{\text{Fe}} \sim 29 \text{ нм}$. Повышение уровня микронапряжений до $\epsilon = 1.768$ может свидетельствовать о значительной концентрации дефектов, во время как уменьшение параметра решетки TiC a_{TiC} обусловлено малым размером кристаллитов ($L_{\text{TiC}} = 4.6 \text{ нм}$) [5].

В результате механохимического синтеза образуются многокомпонентные композиционные частицы, в которых топологический и композиционный ближний порядок во многом определяет их свойства. Мессбауэровский спектр композита Fe/TiC представлен на рис. 4, а. Его профиль является суперпозицией спектров от различных локальных структур железа: кристаллических фаз, межфазных/межзеренных границ. Эффекты разупорядочения и нестехиометрии проявляются в уширении линий и появлении распределений сверхтонких параметров спектра. В спектре выделяется магнитно-расщепленная часть с распределением сверхтонких магнитных полей и центральная немагнитная уширенная компонента. На рис. 4, б показан результат восстановления функции распределения сверхтонких полей $P(H)$, проведенный для разделения вкладов различного локального упорядочения или окружения атомов железа в магнитных частицах. Основной пик при $H_{\text{eff}} = 330 \text{ кЭ}$ и несколь-

ко более слабых пиков (309, 273, 238, вплоть до 100 кЭ) соответствуют бсс-фазе α -Fe (66 %) и неупорядоченным состояниям (~26 %) на межзеренных границах или дефектных поверхностях частиц железа.

Анализ спектра выявляет две составляющие, немагнитные при комнатной температуре (см. рис. 4, а, врезка): 1) дублет с параметрами, близкими к α -TiFeC [6, 7] (табл. 1); 2) синглет, который может соответствовать твердому раствору Ti(Fe) [8] или фазе γ -Fe(C).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявление атомной структуры и распределения элементов в интерфейсах играет ключевую роль в понимании систем Fe/SiC, Fe/B₄C и Fe/TiC. Прямая информация о глубине и диапазоне химического взаимодействия может быть получена по данным мессбауэровских спектров, чувствительным к локальному окружению атомов железа.

Показана возможность механохимического получения наноструктурированных композитов состава Fe/SiC, Fe/B₄C и Fe/TiC для использования в качестве магнитно-абразивных рабочих сред, без создания высоких давлений и температур.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2018-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 LaRoux K. Gillespie // Mass Finishing Handbook. Chapter 20: Magnetic-Abrasive Finishing. NY: Industrial Press, 2006. P. 371–401.

- 2 Хомич Н. С. Магнитно-абразивная обработка изделий. Минск: БНТУ, 2006. 218 с.
- 3 Lyakhov N., Grigoreva T., Šepelák V., Tolochko B., Ancharov A., Vosmerikov S., Devyatkina E., Udalova T., Petrova S. // J. Mater. Sci. 2018. Vol. 53, Is. 19. P. 13584–13591.
- 4 Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 302 с.
- 5 Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1998. 199 с.
- 6 Follstaedt D., Knapp J., Picraux S. T. // Appl. Phys. Lett. 1980. Vol. 37. P. 330–333.
- 7 Follstaedt D., Yost F., Pope L. E., Knapp J. A. // Appl. Phys. Lett. 1983. Vol. 43. P. 358–360.
- 8 Stupel M., Ron M., Weiss B. // J. Appl. Phys. 1976. Vol. 47. P. 6–12.